

Untersuchungen mit O^{18} zum Reaktionsmechanismus
der Oxydation mit Kaliumnitrosodisulfonat;
N-(Azo-alkoxy)-imidobissulfate, eine neue Klasse
von Azoverbindungen.

Inauguraldissertation zur
Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von Karl-Hartmann Dietz
aus Berlin

Mit Genehmigung der Fakultät zum Druck gekürzt.
Ein Exemplar der ungekürzten Arbeit liegt in der
Senckenbergischen Bibliothek der Universität vor.

Frankfurt am Main, 1967



Dekan: Prof. Stauff

1. Berichterstatter: Prof. Teuber

2. Berichterstatter: Prof. Wieland

Tag der mündlichen Prüfung: 11.7.67

Lebenslauf

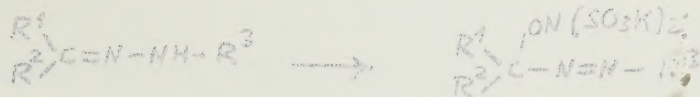
Am 5.12.1940 wurde ich in Berlin als Sohn des Marine-
oberintendanturrates Wilhelm Dietz geboren, im Sommer des
Jahres 1943 nach Hungen in Oberhessen evakuiert und dort
im Herbst 1946 eingeschult. Nach dem vierten Schuljahr kam
ich in die Sexta des dortigen Gymnasiums und wechselte
nach einem Umzug meiner Eltern im Jahre 1954 in das
Kaiserin-Friedrich-Gymnasium der Stadt Bad Homburg, wo ich
nach der Wahl des naturwissenschaftlichen Unterrichtszweiges
zu Ostern 1961 die Reifeprüfung bestand. Zum Sommer-Semester
dieses Jahres immatrikulierte ich mich an der Johann-Wolfgang-
Goethe-Universität der Stadt Frankfurt am Main für das
Studium der Chemie, legte dort nach dem vierten Semester
die Vordiplomsprüfung ab und bestand im Januar 1965 im
8. Semester das Diplomexamen. Die Diplomarbeit auf dem
Gebiet der organischen Chemie unter der wissenschaftlichen
Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber wurde ebendort
am 15. September 1965 im 9. Semester beendet. Die danach
begonnene Doktorarbeit baut auf dem Problem der Diplomarbeit
auf.

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber, Prof. Dr. Th. Wieland, Prof. Dr. P. Royen,
Prof. Dr. H. Hartmann, Prof. Dr. Laubender, Prof. Dr. Schläfer,
Prof. Dr. Martienssen, Prof. Dr. Fischer, Prof. Dr. Muser, Prof. Dr.
O' Daniel, Prof. Dr. Sauer, Prof. Dr. W. Ried, Prof. Dr. Fritz, Dr. Doiwa,
Dr. Wilk, Dr. v. Buttler.



Digitized by the Internet Archive
in 2026



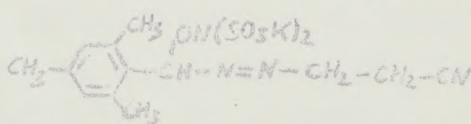
($R^1=H$, Alkyl, Aryl. $R^2=$ Alkyl, Aryl. $R^3=$ Alkyl, Aryl)

Reaktionsbedingungen: 5 mmol Hydrazon in 120 ml Wasser und Aceton und 10 mmol Kaliumnitrosodisulfonat in 120 ml Wasser und 0,5 g Natriumacetat werden zu einer orangegelben Lösung vereinigt, die nach etwa 10 min bei 50°C auf die Hälfte eingedunstet, mit Äther gewaschen und dann eingetrocknet wird.

Methanolextraktion des Rückstandes, Eindampfen und Umkristallisieren aus 80%igem Äthanol liefern Kristall-Lösungsmittel enthaltendes N-(Azo-alkoxy)-imidobissulfat in fast quantitativer Ausbeute.

Osazone, Semicarbazone, Diazoaminobenzol, Formamidine, Triphenylformazan sowie einige Hydrazone ergaben keine Addukte mit Fremyschem Salz. Die N-(Azo-alkoxy)-imidobissulfate entsprechen den bekannten, durch Autoxydation gebildeten Phenylazoalkylhydroperoxyden (mit $-OOH$ statt $-ON(SO_3K)_2$) (11), den mit Bleitetraacetat erhaltenen Phenylazocarbinolacetaten ($-OAc$ statt $-ON(SO_3K)_2$) (12) sowie den mit Benzoylperoxyd gewonnenen Produkten (13).

Die Azokonstitution der Addukte folgt u. a. aus den UV-Spektren ($\lambda_{max}=390-420 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon=2.36-2.80$ bzw. $\lambda_{max}=265-285 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon=3.73-4.38$). Eine Substitution an den Gruppen R^1 , R^2 oder R^3 durch den Nitrosobissulfat-Rest ist auf Grund der NMR-Spektren auszuschließen. Mit Natriumdithionit, Zink/Essigsäure oder an $Pd/BaSO_4$ aktiviertem Wasserstoff werden - wie bei den Phenyl-azo-hydroperoxyden - die Hydrazone zurückgebildet.

Die Verbindung  ist trotz fehlender Stabilisierung der Azogruppe durch Phenylkonjugation gegen Hydrolyse beständig wegen der beiden ortho-ständigen Methylgruppen.

Die Azoverbindung aus Benzaldehydphenylhydrazon zersetzt sich in wässriger Lösung bei erhöhter Temperatur (insbesondere im Säuren) zu Benzoesäurephenylhydrazid und Hydroxylaminindisulfonat, welches zu Hydroxylamin und Bisulfat hydrolysiert; außerdem entstehen Benzoesäure und Phenylhydrazin.

Bildung und Hydrolyse der Azoverbindungen wurden anhand von

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Main body of handwritten text, consisting of several paragraphs. The text is written in a cursive script and is mostly illegible due to fading and blurring.

Bottom section of handwritten text, appearing as a separate paragraph or a closing section. It is also mostly illegible.

